

PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE

Patent Number: JP2115291
Publication date: 1990-04-27
Inventor(s): IGARASHI ICHIRO; others: 01
Applicant(s): TOAGOSEI CHEM IND CO LTD
Requested Patent: ☐ JP2115291
Application Number: JP19880267216 19881025
Priority Number(s):
IPC Classification: C09J133/14
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain a pressure-sensitive adhesive excellent in adhesiveness, cohesive force and tack and being lowly odorous and lowly toxic by using a polymer composed of structural units of a specified acrylic monomer.

CONSTITUTION: This adhesive contains a polymer comprising at least one acrylic monomer of formula I (wherein R is a 4-18C alkyl) or a copolymer of said monomer with a monomer copolymerizable therewith e.g., a compound of formula II wherein m is 2-7 and l is 1-7.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-115291

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)4月27日

C 09 J 133/14
// C 08 F 20/28

JDE
MML

7311-4 J
8620-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 粘着剤

⑯ 特 願 昭63-267216

⑰ 出 願 昭63(1988)10月25日

⑱ 発 明 者 五十嵐 一郎 愛知県名古屋市中区船見町1丁目1番地 東亜合成化学工業株式会社研究所内

⑲ 発 明 者 実松 徹 司 愛知県名古屋市中区船見町1丁目1番地 東亜合成化学工業株式会社研究所内

⑳ 出 願 人 東亜合成化学工業株式会社 東京都港区西新橋1丁目14番1号

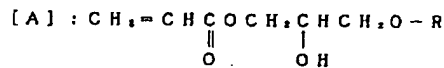
明 細 書

1. 発明の名称

粘着剤

2. 特許請求の範囲

1. 下記単量体[A]の少なくとも1種又はこれとその他の共重合性単量体との重合体を含有する粘着剤。



(上式中のRは炭素数が4～18個のアルキル基を表す。)

3. 発明の詳細な説明

(イ) 発明の目的

[産業上の利用分野]

本発明は、高沸点を有する特殊なアクリル系単量体を構成単量体単位とする重合体からなり、臭気少なく毒性も低い無公害な粘着剤に関するものである。

[従来の技術]

従来の粘着剤はゴム系又はアクリル系重合体か

らなり、アクリル系重合体としては、ブチルアクリレートや2-エチルヘキシルアクリレート等の単量体を主成分とした重合体を用いられている。

粘着剤には、粘着性の他、凝集力及び接着力の基本特性がバランス良く満足されていることが要求されるが、上記の単量体のみを使用する場合には、粘着性は良好であるが、凝集力及び接着力という基本特性を満足する重合体は得られない。そこで、上記アクリル系重合体を得る際、(メタ)アクリル酸(アクリル酸及び/又はメタクリル酸を表す。以下同じ)等のカルボキシル基を有する単量体及び/又はヒドロキシエチル(メタ)アクリレート(アクリレート及び/又はメタクリレートを表す。以下同じ)等の水酸基を有する単量体を共重合させることによって、基本特性のバランスを調整しなければならないという問題がある。

又、これらの粘着剤はトルエン、キシレン及び酢酸エチル等の有機溶剤に溶解した状態で使用されており、溶剤を使用することによって種々の問題が生じていた。即ち、作業者に対する有害性、

火災の危険性、環境汚染、乾燥速度、資源（溶剤）の浪費等の問題である。

これらの問題を改良するため、近年重合手段として活性エネルギー線を利用した粘着剤の検討がなされている。この種の活性エネルギー線硬化型粘着剤は、有機溶剤を本質的に必要としていないが、アクリル系重合体をアクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル等の低沸点のアクリル系単量体に溶解し、これに活性エネルギー線を照射することによって硬化したものであるため、その硬化時に又は場合により得られる製品が特有の臭気を有しており、臭気公害を回避するための除臭装置等を備えなければならず、さらに粘着剤として要求される種々の特性を具備させるために、多種類の単量体を併用し共重合させる必要があるという問題がある。

〔本発明が解決しようとする課題〕

本発明は、種々の単量体を共重合することによって、粘着剤が備えるべき粘着性、凝集力及び接着力の基本特性を調整する必要がなく、又低沸点

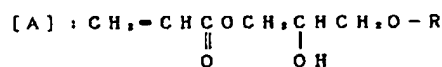
のアクリル系単量体を本質的に含ませる必要もない粘着剤を提供することにより、従来技術における種々の問題点、即ち粘着剤の製造工程における煩雑性、臭気対策等を改善することを課題とする。

（ロ）発明の構成

〔課題を解決するための手段〕

本発明者等は、鋭意検討した結果、以下に示す単量体〔A〕を構成単量体単位とする重合体が、接着力、凝集力及び粘着性の全てを満足する粘着剤となり得ることを見だし、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、下記単量体〔A〕の少なくとも1種又はこれとその他の共重合性単量体との重合体を含有する粘着剤である。



（上式中のRは炭素数が4～18個のアルキル基を表す。）

以下本発明の粘着剤における重合体に関し、その構成単量体及び重合方法について説明する。

<単量体〔A〕>

単量体〔A〕は次式で示される単官能アクリレートである。



上式においてRは、炭素数が4～18のアルキル基を表す。

この単量体〔A〕は種々の反応により得られるが、例えばアルキルグリシジルエーテルとアクリル酸との付加反応によって容易に得ることができる。

アルキルグリシジルエーテルとしては、アルキル基の炭素数が4～18のものであれば、いずれでも良く、例えば2-エチルブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル（市販品として例えば、ウィルミントン・ケミカル社製の「MX-115」がある）、2-メチルペンチルグリシジルエーテル、4-メチル-2-ペンチルグリシジルエーテル、2-ヘプチルグリシジルエーテル、3-ヘプチルグリシジルエーテル、ド

デカングリシジルエーテル、テトラデカングリシジルエーテル（この化合物とドデカングリシジルエーテルとの混合物の市販品として例えば、ウィルミントン・ケミカル社製の「MC-8」がある）、ブチルグリシジルエーテル（市販品として例えば、四日市合成株式会社製の「BY-BP」がある）、ヘキサデカングリシジルエーテル、オクタデカングリシジルエーテル等の、直鎖状又は分枝状のアルキル基を有するものがある。

アクリル酸とグリシジルエーテルとを反応させるときの仕込み割合としては、従来技術に従えば良く、例えばグリシジルエーテル1モルに対し、アクリル酸0.9～1.0モルの割合とするのが好ましい。

アクリル酸とグリシジルエーテルとの付加反応は、触媒を添加しないで加熱することによっても進行するが、一般に公知の触媒を添加した反応槽中で反応させる方が、反応速度が速く好ましい。

好ましい触媒としては、三弗化ホウ素又はスルホン酸等のルイス酸型化合物；パラトルエンスル

ホン酸又はトリフェニルスルホニウムクロライド等のスルホニウム塩類；苛性ソーダ、苛性カリ又は水酸化リチウム等の金属水酸化物類；トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン又はジメチルアミン塩酸塩等のアミン類；テトラブチルアンモニウムブロマイド等の第4級アンモニウム塩類；塩化銅等の金属ハロゲン化物類；ベンゼンホスホン酸、トリフェニルメチルホスホニウムロータイド等のホスホニウム塩類；フタル酸のナトリウム塩等の有機酸塩類等がある。

触媒の使用量は、アクリル酸とグリシジルエーテルの合計量100重量部（以下部とあるのは重量部を表す）に対して0.0001～20部、より好ましくは0.005～5部の範囲とするのがよい。

溶媒としては、例えばジプロピルケトン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、石油等の芳香族炭化水素類；酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸ブチル等のエステル類；エチルアルコール、ジアセトンアルコール等のアルコール類；イソプロピルセロソルブ、酢酸セロソルブ等のセロソルブ類；アセ

チルエチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル類；アセト酢酸等の中から選ばれた1種又は2種以上を用いることができる。

溶媒の使用量としては、全反応物中に占める割合を30～80重量%（以下%とあるのは重量%を表す）の範囲とするのがよい。

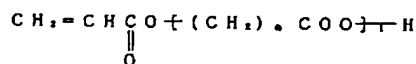
又、必要に応じて、反応中のゲル化を防止するために、フェノール類及びキノン類等の化合物を重合防止剤として使用することができる。又、これらの重合防止剤は反応後に添加した場合、重合体が貯蔵中にゲル化するのを防止する効果もある。好ましい重合防止剤の具体例としては、例えばハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、1-ブチルハイドロキノン、カテコール、1-ブチルカテコール等のフェノール類、ベンゾキノノン、ナフトキノノン、ジフェニルベンゾキノノン等のキノン類、フェノチアジン及び銅塩類等がある。これらの重合防止剤の使用量は単量体〔A〕に対して0.0001～0.3%の範囲とするのがよい。

<共重合性単量体>

単量体成分として単量体〔A〕のみを用いることにより、粘着剤としての特性が十分に優れた重合体を得ることができるが、単量体〔A〕をこれと共重合性の単量体と共重合することもできる。共重合性単量体の中で、以下に示す単量体が特に好ましい。

①単量体〔B〕

単量体〔B〕は次式で示される単官能アクリレートであり、金属及びガラス等との接着性及び凝集力を向上させることができる効果がある。



($m=2\sim 7$, $l=1\sim 7$)

この単官能アクリレートは1種類又は2種類以上併用してもよい。これに該当する単官能アクリレートの具体例は、アクリル酸に例えばラクトン類を開環付加重させた化合物で、特開昭60-67446号公報にその例が示され、市販品の一例として「アロニックスK-5300」（東亜合成化学

工業株式会社製商品名、 $m=5$, $l=1\sim 5$, l の平均値=1.8）が挙げられる。

上記単官能アクリレートの他の例は、アクリル酸の付加重合体で、市販品として「アロニックスK-5600」（東亜合成化学工業株式会社製商品名、 $m=2$, $l=1\sim 7$, l の平均値=1.4）が挙げられる。

②単量体〔B〕以外の共重合性単量体

単量体〔B〕以外の共重合性単量体として、以下に示した単官能（メタ）アクリレートを用いることもできる。

1) フェノール又はアルキルフェノールのエチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシド重付加物の（メタ）アクリレート
例えば

- ・ポリエチレングリコールモノフェニルエーテルモノ（メタ）アクリレート、
- ・ポリエチレングリコールモノニルフェニルエーテルモノ（メタ）アクリレート、
- ・ポリプロピレングリコールモノニルフェニ

ルエーテルモノ(メタ)アクリレート。

2) モノエポキシドと(メタ)アクリル酸との反応より得られる(メタ)アクリレート

例えば

・ 2-ヒドロキシ-3-ヘキシロキシプロピル(メタ)アクリレート、

・ 2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、

・ 2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピル(メタ)アクリレート、

3) 水酸基含有(メタ)アクリレートにラクトン類を開環重付加させた(メタ)アクリレート

例えば

・ 2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの6-ヘキサノリド重付加物。

4) その他の単官能アルコールの(メタ)アクリレート例えば

・ ジシクロペンチエニルオキシエチル(メタ)アクリレート、

・ テトラヒドロフルフリルオキシエチル(メタ)

アクリレート(テトラヒドロフルフリルアルコールのエチレンオキシド付加物の(メタ)アクリレート)、

・ テトラヒドロフルフリルアルコールの6-ヘキサノリド重付加物の(メタ)アクリレート。

単量体(A)および単量体(B)以外の上記単官能(メタ)アクリレートの分子量は、200~1000の範囲であることが望ましい。分子量が200未満であると、単官能(メタ)アクリレートの蒸気圧が高いため臭気による問題を発生し、一方分子量が1000を超えると、粘着剤の粘度が高くなると共に、一分子当たりの(メタ)アクリロイル基の濃度が低下するため、重合性が不充分となることがある。

共重合性単量体の共重合量は、全単量体における割合が好ましくは0~50%、より好ましくは0~40%の範囲であり、その量が増加するにつれて単量体[A]に固有の優れた特性が重合体において不足するようになる。

<重合方法>

単量体[A]又はこれと共重合性の単量体の重合は、通常のラジカル重合法、即ち溶液重合、乳化重合及び懸濁重合等による方法又は紫外線(以下UVという)及び電子線(以下EBという)で代表される活性エネルギー線を照射する方法によって行えばよい。

溶液重合、乳化重合及び懸濁重合等を重合手段とする場合は、熱重合開始剤を用いることが望ましく、その具体例としては例えば、アゾビスイソブチロニトリル(以下AIBNと略称する)等のアゾ化合物類;ケトンパーオキシド、ヒドロパーオキシド、アルキルパーオキシド、アシルパーオキシド、パーオキシエステルの名称で総称される各種有機過氧化物類;過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過酸化水素等の無機パーオキシド類等がある。

UVの照射を重合手段とする場合は、光開始剤を用いることが望ましく、好ましい光開始剤の具体例としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾイン

イソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインオクチルエーテル等のベンゾイン化合物;ベンジル、ジアセチル、メチルアントラキノン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン等のカルボニル化合物;ジフェニルジスルフィド、ジチオカーバメート等の硫黄化合物;α-クロルメチルナフタリン等のナフタレン系化合物;アントラセン、塩化鉄等の金属塩等がある。一方、EBやγ線のような電離性放射線の照射を重合手段とする場合は、光開始剤を用いなくても速やかに硬化するので、特に光開始剤を用いる必要はない。活性エネルギー線の照射は常法に従って行えば良い。

前記熱重合開始剤及び光開始剤の使用量は、粘着剤を構成する成分の合計量に対して0.01~20%、好ましくは0.1~10%の範囲であるのがよい。

<その他の成分>

本発明の粘着剤は本質的に溶剤を必要としないものであるが、例えば、メチルエチルケトン、メ

チリソブチルケトン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等その他の一般によく用いられる有機溶剤によって、本発明の粘着剤を希釈して使用することも可能である。

又、本発明の粘着剤に可溶なその他の重合体を、それらが溶解可能な範囲で添加することも可能であるが、粘着特性を損なわないようにするため、その使用量は全重合体に占める割合を好ましくは0~50%、より好ましくは0~40%の範囲とするのがよい。

さらに、従来から粘着剤の分野で使用されている各種の添加剤、例えばレベリング剤、消泡剤、クッキーファイヤー及び流動制御剤等を、本発明の粘着剤に配合することも可能である。これらの添加剤の配合量については、従来の技術に従って定めれば良い。

〔実施例〕

以下に実施例により本発明を更に具体的に説明する。

るRが炭素数10及び14のアルキル基である単量体〔A〕の混合物を得た。

製造例3

ブチルグリシジルエーテル（四日市合成樹脂製の「DY-BP」）655 gとアクリル酸363 gを酢酸ブチル1034 gに溶かし、この溶液に製造例1と同一種で同量の重合防止剤、触媒を加え、反応温度120℃において還流させながら10時間反応させた後、水洗、脱溶剤し、前記一般式におけるRが炭素数4のアルキル基である単量体〔A〕を得た。

以下の各実施例で作成した感圧性粘着剤シートの各種物性は、温度23℃、湿度65%の室内において下記の方法により測定した。

接着力：

感圧性粘着剤シートをステンレス板に圧着し、JIS-K6854に従って、180°剝離試験を行った。

保持力：

感圧性粘着剤シートをアルミ板に圧着し、40℃のオーブン中で感圧性粘着剤シートの圧

まず、単量体〔A〕を以下の様にして製造した。

製造例1

2-エチルヘキシルグリシジルエーテル（ウィルミントン・ケミカル社製の「HK-116」）772 gとアクリル酸253 gを酢酸ブチル1026 gに溶解し、この溶液に重合防止剤としてヒドロキノモノメチルエーテル0.51 g及び触媒としてテトラブチルアンモニウムブロマイド10.3 gを加え、反応温度120℃において、還流させながら7時間反応させた後、水洗、脱溶剤し、前記一般式におけるRが炭素数8のアルキル基である単量体〔A〕を得た。

製造例2

ドデカングリシジルエーテルとテトラデカングリシジルエーテルとの混合物（ウィルミントン・ケミカル社製の「WC-8」）822 gとアクリル酸204 gを酢酸ブチル1026 gに溶かし、この溶液に製造例1と同一種で同量の重合防止剤、触媒を加え、反応温度120℃において還流させながら8時間反応させた後、水洗、脱溶剤し、前記一般式におけ

着面を下方に向けて水平に保持し、感圧性粘着剤シート1平方インチ当たり1kgの荷重が掛かるようにおもりを付け、感圧性粘着剤シートがアルミ板から剝離脱落するまでの時間を測定した。180分後においても脱落しないものはNCと表示した。

ボールタック：

感圧性粘着剤シートをその粘着剤塗布側を裏にして角度30°の斜面に貼付し、JIS-Z0237に従って測定した。

実施例1

製造例1で得た単量体〔A〕15 g、酢酸エチル50 g及びトルエン70 gを窒素気流中で加熱攪拌し、70℃まで温度を上昇させた。そこへAIBNを0.09 g添加してから10分後、同じ単量体〔A〕65 gとAIBNの0.41 gとの混合物を3時間かけて滴下した。滴下1時間後にAIBN 0.05 gをさらに添加し、1時間攪拌した。最後に温度90℃において1時間攪拌して反応を終了した。

上記の様にして得た重合体溶液をポリエチレン

テレフタレートフィルム上に塗布して加熱乾燥によって溶剤を揮発させ、粘着剤の厚さが約25 μ mの感圧性粘着剤シートを作成した。その各種物性値は第2表に示すとおりであった。

なお、ゲルパーミュエーション(GPC)により分析した結果、上記の重合体は標準ポリスチレンで換算された分子量が約4万であった。

実施例2

製造例2で得た単量体[A]15g、酢酸エチル50g及びトルエン70gを窒素気流中で加熱攪拌して、70℃まで温度を上昇させた。そこへAIBNを0.09g添加してから10分後、同じ単量体[A]65gとAIBNの0.41gとの混合物を3時間かけて滴下した。滴下1時間後にAIBN0.05gをさらに添加し、1時間攪拌した。最後に温度90℃において1時間攪拌して反応を終了した。上記の様に得た重合体溶液を用いて、実施例1と同様に感圧性粘着剤シートを作成した。その各種物性値は第2表に示すとおりであった。

なお、ゲルパーミュエーション(GPC)によ

り分析した結果、上記の重合体は標準ポリスチレンで換算された分子量が約4万であった。

実施例3

製造例3で得た単量体[A]15g、酢酸エチル50g及びトルエン70gを窒素気流中で加熱攪拌して、70℃まで温度を上昇させた。そこへAIBN0.09gを添加してから10分後、同じ単量体[A]65gとAIBNの0.41gとの混合物を3時間かけて滴下した。滴下1時間後にAIBN0.05gをさらに添加し、1時間攪拌した。最後に温度90℃、1時間攪拌して反応を終了した。

上記の様に得た重合体溶液を用いて、実施例1と同様に感圧性粘着剤シートを作成した。その各種物性は第2表に示すとおりであった。

なお、ゲルパーミュエーション(GPC)により分析した結果、上記の重合体は標準ポリスチレンで換算された分子量が約5万であった。

実施例4～13

第1表に示した組成を有する単量体混合物を調製し、各単量体混合物をポリエチレンテレフタレ

ートのフィルム上に約25 μ mの厚さに塗布して、下記条件によりEB又はUVを照射して重合させ、感圧性粘着剤シートを作成した。それらの各種物性値は第3表に示すとおりであった。

EB照射

装置：ESI社製「エレクトロカーテン」

加速電圧：170KV

照射線量：5Mrad

雰囲気中の酸素濃度：100～200ppm

UV照射

UV照射装置：ウシオ電機製「ユニキュー4000」

ランプ：80W/cm、オゾンタイプ高圧水銀灯

反射板：集光タイプ(コンベア上で集光)

コンベア・スピード：10m/min

照射回数：5回

光開始剤：2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノンに5%配合

第 1 表

実施例 No	単量体 (A)		共 重 合 性 単 量 体			
	化合物	重量%	単量体 (B)	重量%	その他の単量体	重量%
4	製造例1で得た化合物	100	—	—	—	—
5	製造例1で得た化合物	90	アロニックスM-5600*1	10	—	—
6	製造例1で得た化合物	80	—	—	アロニックスM-5700*2	20
7	製造例1で得た化合物	70	アロニックスM-5600*1	30	—	—
8	製造例2で得た化合物	100	—	—	—	—
9	製造例2で得た化合物	90	アロニックスM-5600*1	10	—	—
10	製造例2で得た化合物	70	アロニックスM-5600*1	30	—	—
11	製造例3で得た化合物	100	—	—	—	—
12	製造例3で得た化合物	90	アロニックスM-5600*1	10	—	—
13	製造例3で得た化合物	70	アロニックスM-5600*1	30	—	—

* 1 : 東亜合成化学工業株式会社製 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_n\text{H}$
 (n=1の化合物を主成分とし、nの平均値は1.4である。)

* 2 : 東亜合成化学工業株式会社製 2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート

第 2 表

実施例 No	感圧性粘着剤シートの物性		
	接着力 (g/25mm)	保持力	ボールタック
1	825	52分	9
2	117	35分	8
3	725	60分	8

第 3 表

実施例 No	感圧性粘着剤シートの物性					
	UV照射による重合			EB照射による重合		
	接着力 (g/25mm)	保持力	ボールタック	接着力 (g/25mm)	保持力	ボールタック
4	674	NC	8	120	NC	8
5	975	NC	6	131	NC	8
6	506	NC	5	57	111分	8
7	1025	NC	5	1259	NC	6
8	112	NC	7	101	NC	6
9	203	NC	5	89	NC	7
10	483	NC	4	1137	NC	4
11	450	NC	7	1403	NC	9
12	663	50分	4	410	NC	9
13	707	28分	4	1238	NC	7

(ハ) 発明の効果

本発明の粘着剤は、特殊なアクリル系単量体を構成単量体単位とする重合体からなり、接着力、凝集力、粘着性の基本特性を全て満足させるために、種々の単量体を共重合する必要がなく、粘着剤の製造工程における煩雑性を軽減することができる。

又、本発明の粘着剤は、本質的に低沸点のアクリル系単量体を含まないため、これらの成分に起因する臭気対策等の問題を改善することができる。

特許出願人

東亜合成化学工業株式会社